



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 40 493 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 01 G 41/00
C 01 G 39/00
C 07 C 57/055

⑰ Aktenzeichen: 197 40 493.6
⑳ Anmeldetag: 15. 9. 97
㉑ Offenlegungstag: 18. 3. 99

DE 197 40 493 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Hibst, Hartmut, Prof. Dr., 69198 Schriesheim, DE;
Unverricht, Signe, Dr., 68169 Mannheim, DE;
Tenten, Andreas, Dr., 67487 Maikammer, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung von Multimetalloxidmassen
⑤⑦ Ein Verfahren zur Herstellung von Mo, V, Cu sowie eines oder mehrere der Elemente W, Nb, Ta, Cr und Ce enthaltenden Multimetalloxidmassen, bei dem man eine Festkörperkomponente feinteilig vorbildet und bei tiefer Temperatur in eine wäßrige Lösung von Ausgangsverbindungen der restlichen Multimetalloxidkonstituenten einarbeitet, das Gemisch trocknet und anschließend calciniert.

DE 197 40 493 A 1

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Multimetalloxidmassen der allgemeinen Formel I

5 $[A]_p[B]_q$ (I),

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

A: $Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_gO_x$,

B: $X^7_{12}Cu_hH_iO_y$,

10 X^1 : W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce, vorzugsweise W, Nb und/oder Cr,
 X^2 : Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn, vorzugsweise Cu, Ni, Co und/oder Fe,

X^3 : Sb und/oder Bi, vorzugsweise Sb,

X^4 : Li, Na, K, Rb, Cs und/oder II, vorzugsweise Na und/oder K,

X^5 : Mg, Ca, Sr und/oder Ba, vorzugsweise Ca, Sr und/oder Ba,

15 X^6 : Si, Al, Ti und/oder Zr, vorzugsweise Si, Al und/oder Ti,

X^7 : Mo, W, V, Nb und/oder Ta, vorzugsweise Mo und/oder W,

a: 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6,

b: 0,2 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2,5,

c: 0 bis 23, vorzugsweise 0 bis 4,

20 d: 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 3,

e: 0 bis 2, vorzugsweise 0 bis 0,3,

f: 0 bis 5, vorzugsweise 0 bis 2,

g: 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 20,

h: 4 bis 30, vorzugsweise 6 bis 24, besonders bevorzugt 8 bis 18.

25 i: 0 bis 20, vorzugsweise 0 bis 10,

x, y: Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt werden und

p, q: von Null verschiedene Zahlen, deren Verhältnis p/q 160 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 20 : 1 bis 1 : 1 und besonders bevorzugt 15 : 1 bis 3 : 1 beträgt,

30 bei dem man eine Multimetalloxidmasse B

$X^7_{12}Cu_hH_iO_y$ (B),

in feinteiliger Form getrennt vorbildet (Ausgangsmasse 1) und anschließend die vorgebildete feste Ausgangsmasse 1 in
 35 eine wäßrige Lösung von Quellen der Elemente Mo, V, X^1 , X^2 , X^3 , X^4 , X^5 , X^6 , die die vorgenannten Elemente in der Stöchiometrie A

$Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_g$ (A),

40 enthält (Ausgangsmasse 2), im gewünschten Mengenverhältnis p : q einarbeitet, die dabei resultierende wäßrige Mischung trocknet und die dabei resultierende Vorläufermasse vor oder nach ihrer Formung zur gewünschten Katalysatorgeometrie bei Temperaturen von 250 bis 600°C, bevorzugt bei Temperaturen von 300 bis 450°C, calciniert.

Multimetalloxidmassen der allgemeinen Formel I sind z. B. aus der DE-A 195 28 646 bekannt und finden z. B. in gasphasenkatalytischen Oxidationen organischer Verbindungen wie vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisender Alkane, Alkanole, Alkanale, Alkene und Alkenole (z. B. Propylen, Acrolein, Methacrolein, tert.-Butanol, Methylether des tert.-Butanol, iso-Buten, iso-Butan oder iso-Butyraldehyd) zu olefinisch ungesättigten Aldehyden und/oder Carbonsäuren, sowie den entsprechenden Nitrilen (Ammoxidation, vor allem von Propen zu Acrylnitril und von iso-Buten bzw. tert.-Butanol zu Methacrylnitril) als Katalysatoren Verwendung.

Die DE-A 195 28 646 empfiehlt die Herstellung der Multimetalloxidmassen wie eingangs beschrieben herzustellen, wobei in den beispielhaften Ausführungsformen die Einarbeitung der festen Ausgangsmasse 1 in die wäßrige Ausgangsmasse 2 in allen Fällen bei einer Temperatur $\geq 80^\circ\text{C}$ erfolgt. Darüber hinausgehende Angaben zur Einarbeitungstemperatur enthält die DE-A 195 28 646 nicht.

Nachteilig an der vorgenannten Herstellweise der DE-A 195 28 646 ist, daß bei einer Verwendung der resultierenden Multimetalloxidmassen I als Katalysatoren für die gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure die Selektivität der Acrylsäurebildung nicht in vollem Umfang zu befriedigen vermag.

55 Die Herstellung von Multimetalloxidmassen der allgemeinen Formel I ist ferner aus der EP-A 668 104 bekannt.

Die Herstellweise in der EP-A 668 104 erfolgt wie in der DE-A 195 28 646 beschrieben. Angaben zur Einarbeitungstemperatur der festen Ausgangsmasse 1 in die wäßrige Ausgangsmasse 2 macht die EP-A 668 104 im wesentlichen nicht.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Multimetalloxidmassen I zur Verfügung zu stellen, das den vorgenannten Nachteil nicht mehr aufweist.

60 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Multimetalloxidmassen I wie eingangs beschrieben gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Einarbeitung der festen Ausgangsmasse 1 in die wäßrige Ausgangsmasse 2 bei einer Temperatur $\leq 70^\circ\text{C}$ erfolgt. Vorzugsweise beträgt die Einarbeitungstemperatur $\leq 60^\circ\text{C}$, und besonders bevorzugt $\leq 40^\circ\text{C}$. In der Regel wird die Einarbeitung bei Raumtemperatur erfolgen, so daß die Einarbeitungstemperatur im allgemeinen $\geq 0^\circ\text{C}$ beträgt.

65 Die feinteilige Ausgangsmasse 1 besteht erfindungsgemäß mit Vorteil aus Partikeln, deren Größtdurchmesser d_p (längste durch den Schwerpunkt der Partikel gehende Verbindungsstrecke zweier auf der Oberfläche der Partikel befindlicher Punkte) > 0 bis 300 μm , vorzugsweise 0,1 bis 200 μm , besonders bevorzugt 0,5 bis 50 μm und ganz besonders be-

vorzugt 1 bis 30 μm beträgt. Selbstverständlich können die Partikeldurchmesser d_B aber auch 10 bis 80 μm oder 75 bis 125 μm betragen.

Es ist ferner vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäß zu verwendende Ausgangsmasse 1 eine spezifische Oberfläche O_B (bestimmt nach DIN 66131 durch Gasadsorption (N_2) gemäß Brunauer-Emmet-Teller (BET)) $\leq 20 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt $\leq 5 \text{ m}^2/\text{g}$ und ganz besonders bevorzugt $\leq 1 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt. In der Regel wird $O_B > 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ betragen.

Prinzipiell kann die Ausgangsmasse 1 erfindungsgemäß sowohl amorph und/oder kristallin vorliegend eingesetzt werden.

Günstig ist es, wenn die Ausgangsmasse 1 aus Kristalliten von Oxometallaten besteht oder solche Oxometallkristallite enthält, die das Röntgenbeugungsmuster und damit den Kristallstrukturtyp wenigstens eines der nachfolgenden Kupfermolybdate aufweisen (der Ausdruck in Klammern gibt die Quelle für den zugehörigen Röntgenbeugungsfingerabdruck wieder) oder wenn die Ausgangsmasse 1 aus Kristalliten dieser Kupfermolybdate besteht oder solche Kupfermolybdatkristallite enthält:

$\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{O}_{20}$ [A. Moini et al., Inorg. Chem. 25 (21) (1986) 3782 – 3785],

$\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ [Karteikarte 39-181 der JCPDS-ICDD Kartei (1991)],

$\alpha\text{-CuMoO}_4$ [Karteikarte 22-242 der JCPDS-ICDD Kartei (1991)],

$\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ [Karteikarte 40-865 der JCPDS-ICDD Kartei (1991)],

$\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ mit $x = 0$ bis 0,25 [Karteikarte 24-56 und 26-547 der JCPDS-ICDD Kartei (1991)],

$\text{Cu}_6\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ [Karteikarte 35-17 der JCPDS-ICDD Kartei (1991)],

$\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ [Karteikarte 36-405 der JCPDS-ICDD Kartei (1991)],

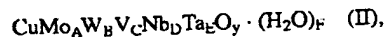
$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ [Karteikarte 24-55 und 34-637 der JCPDS-ICDD Kartei (1991)],

Cu_2MoO_5 [Karteikarte 22-607 der JCPDS-ICDD Kartei (1991)].

Erfindungsgemäß vorteilhaft sind Multimetalloxidmassen B, die Oxometallate enthalten oder aus ihnen bestehen, die das Röntgenbeugungsmuster und damit den Kristallstrukturtyp des nachfolgenden Kupfermolybdates aufweisen oder die dieses Kupfermolybdat selbst enthalten oder aus ihm bestehen:

CuMoO_4 -III mit Wolframit-Struktur gemäß Russian Journal of Inorganic Chemistry 36 (7) (1991) 927–928, Tabelle 1.

Unter diesen sind diejenigen mit der nachfolgenden Stöchiometrie II



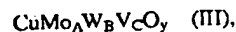
mit
 $1/(A+B+C+D+E)$: 0,7 bis 1,3, vorzugsweise 0,85 bis 1,15, besonders bevorzugt 0,95 bis 1,05 und ganz besonders bevorzugt 1,

F: 0 bis 1,

$B+C+D+E$: 0 bis 1, vorzugsweise 0 bis 0,7, und

y eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird, bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind unter diesen diejenigen der Stöchiometrien III, IV oder V:



mit
 $1/(A+B+C)$: 0,7 bis 1,3, vorzugsweise 0,85 bis 1,15, besonders bevorzugt 0,95 bis 1,05 und ganz besonders bevorzugt 1,

$B+C$: 0 bis 1, vorzugsweise 0 bis 0,7, und

y eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird,



mit
 $1/(A+B)$: 0,7 bis 1,3, vorzugsweise 0,85 bis 1,15, besonders bevorzugt 0,95 bis 1,05 und ganz besonders bevorzugt 1,

A, B: 0 bis 1 und

y eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird;



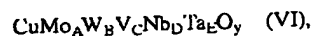
mit
 $1/(A+C)$: 0,7 bis 1,3, vorzugsweise 0,85 bis 1,15, besonders bevorzugt 0,95 bis 1,05 und ganz besonders bevorzugt 1,

A, C: 0 bis 1 und

y: eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird.

Die Herstellung solcher Oxometallate bzw. Ausgangsmassen B offenbart beispielsweise die EP-A 668 104.

Geeignete Multimetalloxidmassen B sind auch solche, die Oxometallate der nachfolgenden Stöchiometrie VI



mit
 $1/(A+B+C+D+E)$: 0,7 bis 1,3, vorzugsweise 0,85 bis 1,15, besonders bevorzugt 0,95 bis 1,05 und ganz besonders bevor-

zugt 1,

$(B+C+D+E)/A$: 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,05 bis 0,3, besonders bevorzugt 0,075 bis 0,15 und ganz besonders bevorzugt 0,11 und

y: eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird, eines Strukturtyps, der als HT-Kupfermolybdat-Struktur bezeichnet wird und nachfolgend durch sein Röntgenbeugungsmuster (Fingerabdruck), wiedergegeben durch seine charakteristischsten und intensivsten Beugungslinien in Gestalt von von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung unabhängigen Netzebenenabständen d [Å], definiert wird:

- 5 6,79 ± 0,3
- 3,56 ± 0,3
- 3,54 ± 0,3
- 3,40 ± 0,3
- 3,04 ± 0,3
- 10 2,96 ± 0,3
- 2,67 ± 0,2
- 2,66 ± 0,2
- 2,56 ± 0,2
- 2,36 ± 0,2
- 15 2,35 ± 0,2
- 2,27 ± 0,2
- 2,00 ± 0,2
- 1,87 ± 0,2
- 1,70 ± 0,2
- 20 1,64 ± 0,2
- 1,59 ± 0,2
- 1,57 ± 0,2
- 1,57 ± 0,2
- 1,55 ± 0,2
- 25 1,51 ± 0,2
- 1,44 ± 0,2.

Für den Fall, daß die Multimetalloxidmasse B eine Mischung aus verschiedenen Oxometallaten enthält oder aus einer solchen besteht, wird eine Mischung aus Oxometallaten mit Wolframit- und HT-Kupfermolybdat-Struktur bevorzugt. Das Gewichtsverhältnis von Kristalliten mit HT-Kupfermolybdat-Struktur zu Kristalliten mit Wolframit-Struktur kann dabei 0,01 bis 100, 0,1 bis 10, 0,25 bis 4 sowie 0,5 bis 2 betragen.

- 30 Die Herstellung von Oxometallaten VI bzw. sie enthaltenden Ausgangsmassen B offenbart z. B. die DE-A 195 28 646. Prinzipiell können erfindungsgemäß geeignete Multimetalloxidmassen B in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, deren, daß man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend zusammengesetztes, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 200 bis 1000°C, vorzugsweise 250 bis 800°C, mehrere Stunden unter Inertgas oder bevorzugt an der Luft calciniert, wobei die 35 Calcinationsdauer einige Minuten bis einige Stunden betragen kann. Dabei kann die Calcinationsatmosphäre zusätzlich Wasserdampf enthalten. Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse B kommen solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind. Neben den Oxiden kommen als solche 40 Ausgangsverbindungen vor allem Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Citrate, Acetate, Carbonate, Amminkomplexsalze, Ammonium-Salze und/oder Hydroxide in Betracht (Verbindungen wie Ni_2O_3 , $(\text{Ni}_2)_2\text{CO}_3$, NH_4NO_3 , NH_4CHO_2 , CH_3COOH , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ oder Ammoniumoxalat, die spätestens beim späteren Calcinieren zu vollständig gasförmig entweichenden Verbindungen zerfallen und/oder zersetzt werden können, können zusätzlich eingearbeitet werden) – Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Multimetalloxidmassen B kann in 45 trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, so werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calciniierung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Besonders innige 50 Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wäßrige Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozeß vorzugsweise durch Sprühtrocknung der wäßrigen Mischung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt. Anschließend wird die getrocknete Masse wie oben bereits beschrieben calciniert.

- 55 In einer anderen Herstellvariante der Multimetalloxidmassen B erfolgt die thermische Behandlung des Gemisches der verwendeten Ausgangsverbindungen in einem Überdruckgefäß (Autoklav) in Gegenwart von überatmosphärischen Druck aufweisendem Wasserdampf bei Temperaturen im Bereich von > 100 bis 600°C. Der Druckbereich erstreckt sich in typischer Weise auf bis zu 500 atm, vorzugsweise auf bis zu 250 atm. Mit besonderem Vorteil erfolgt diese hydrothermale Behandlung im Temperaturbereich von > 100 bis 374,15°C (kritische Temperatur der Wassers), in dem Wasserdampf und flüssiges Wasser unter den sich einstellenden Drucken koexistieren.

- 60 Die wie ebenda beschrieben erhältlichen Multimetalloxidmassen B, die Oxometallate eines einzelnen Strukturtyps oder eine Mischung von Oxometallaten verschiedenerer Strukturtypen enthalten können oder ausschließlich aus Oxometallaten eines einzelnen Strukturtyps oder aus einer Mischung von Oxometallaten verschiedenerer Strukturtypen bestehen, können nun, gegebenenfalls nach Mahlung und/oder Klassierung auf gewünschte Größen, z. B. für sich als feste Ausgangsmasse 1 eingesetzt werden.

- 65 Zur Herstellung der erfindungsgemäß erforderlichen wäßrigen Ausgangsmasse 2 kommen als Quellen für die elementaren Konstituenten ebenfalls solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind. Neben den Oxiden kommen als solche Ausgangsverbindungen vor allem Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Citrate, Ace-

tate, Carbonate und/oder Hydroxide in Betracht (Verbindungen wie NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 , NH_4NO_3 , NH_4CHO_2 , CH_3COOH oder $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$, die spätestens beim späteren Calcinieren zu vollständig gasförmig entweichenden Verbindungen zerfallen und/oder zersetzt werden können, können zusätzlich eingearbeitet werden). Besonders geeignete Ausgangsverbindungen des Mo, V, W und Nb sind auch deren Oxoverbindungen (Molybdate, Vanadate, Wolframate und Niobate) bzw. die von diesen abgeleiteten Säuren. Dies gilt insbesondere für die entsprechenden Ammoniumverbindungen (Ammoniummolybdat, Ammoniumvanadat, Ammoniumwolframat).

Zur Herstellung einer erfindungsgemäß als Ausgangsmasse 2 geforderten wäßrigen Lösung bedarf es ausgehend von vorgenannten Quellen der elementaren Konstituenten in der Regel der Anwendung erhöhter Temperaturen. In der Regel werden Temperaturen $\geq 60^\circ\text{C}$, meist $\geq 70^\circ\text{C}$, im Normalfall jedoch $\leq 100^\circ\text{C}$ angewendet. Letzteres und das Nachfolgende gilt insbesondere dann, wenn als Mo-Elementquelle das Ammoniumheptamolybdatetrahydrat $[\text{AHM} = (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ und/oder als Vanadinquelle Ammoniummetavanadat $[\text{AMV} = \text{NH}_4\text{VO}_3]$ verwendet wird. Als besonders schwierig gestalten sich die Verhältnisse dann, wenn das Element W Bestandteil der wäßrigen Ausgangsmasse 2 ist und Ammoniumparawolframheptahydrat $[\text{APW} = (\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}]$ neben wenigstens einer der bei den vorgenannten Elementquellen als Ausgangsverbindung der relevanten wäßrigen Lösung eingesetzt wird.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß bei erhöhten Temperaturen selbst bei Gehalten des Elementes Mo von ≥ 10 Gew.-% und Abkühltemperaturen von bis zu 20°C oder darunter (meist nicht $< 0^\circ\text{C}$), bezogen auf die wäßrige Lösung, im Normalfall stabil sind. D.h., beim oder nach dem Abkühlen der wäßrigen Lösung fällt kein Feststoff aus. Vorgenannte Aussage gilt in der Regel auch noch bei entsprechend bezogenen Mo-Gehalten von bis zu 20°C oder darunter (meist nicht unter 0°C) abgekühlt, als Ausgangsmasse 2 geeigneten, wäßrigen Lösungen, auf die Lösung bezogen, nicht mehr als 35 Gew.-%.

Üblicherweise beträgt der Mo-Gehalt von solchen auf Temperaturen von bis zu 20°C oder darunter (meist nicht unter 0°C) abgekühlt, als Ausgangsmasse 2 geeigneten, wäßrigen Lösungen, auf die Lösung bezogen, nicht mehr als 35 Gew.-%.

Vorstehender Befund, der erstmals die erfindungsgemäße Verfahrensweise ermöglicht, wird darauf zurückgeführt, daß beim Lösen bei erhöhter Temperatur offensichtlich Verbindungen der relevanten Elemente entstehen, die eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen. Diese Vorstellung wird dadurch gestützt, daß auch der aus einer solchen wäßrigen Lösung durch Trocknung erhaltliche Rückstand (z. B. Sprühtrocknung) eine in entsprechender Weise erhöhte (auch bei den entsprechenden tiefen Temperaturen) Löslichkeit in Wasser aufweist.

Weiterhin wurde überraschend gefunden, daß unter Verwendung von als Ausgangsmasse 2 hergestellten wäßrigen Lösungen erfindungsgemäß hergestellte Multimetalloxidmassen I (zu deren Herstellung die Einarbeitung der feinteiligen Ausgangsmasse 1 bei tiefer Temperatur erfolgt), insbesondere bei der partiellen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure zu höheren Acrylsäure-Selektivitäten führen.

Erfindungsgemäß wird daher zweckmäßigerweise wie folgt vorgegangen. Bei einer Temperatur $T_L \geq 60^\circ\text{C}$ (z. B. bei bis zu 65°C , oder bei bis zu 75°C , oder bei bis zu 85°C , oder bei bis zu 95°C oder bei $\leq 100^\circ\text{C}$) wird eine als Ausgangsmasse 2 geeignete wäßrige Lösung erzeugt. In diese wäßrige Lösung wird dann nach Abkühlung auf eine Temperatur $T_E < T_L$, die feinteilige feste Ausgangsmasse 1 eingearbeitet. Häufig wird $T_L > 70^\circ\text{C}$ und $T_E \leq 70^\circ\text{C}$ betragen. Bei Inkubation von etwas geringeren Lösegeschwindigkeiten und geringeren Feststoffgehalten ist aber auch $T_L \geq 60^\circ\text{C}$ möglich.

Die Einarbeitung der vorpräparierten festen Ausgangsmasse 1 in die wäßrige Ausgangsmasse 2 erfolgt üblicherweise durch Zugabe der Ausgangsmasse 1 in die, wie bereits ausgeführt, abgekühlte wäßrige Ausgangsmasse 2 und anschließendes mechanisches Vermischen, z. B. unter Verwendung von Rühr- oder Dispergierhilfsmitteln, über einen Zeitraum von wenigen Stunden bis mehreren Tagen, bevorzugt in einem Zeitraum von mehreren Stunden. Wie bereits ausgeführt, ist es erfindungsgemäß besonders günstig, wenn die Einarbeitung der festen Ausgangsmasse 1 in die wäßrige Ausgangsmasse 2 bei Temperaturen $\leq 70^\circ\text{C}$, bevorzugt bei Temperaturen $\leq 60^\circ\text{C}$ und besonders bevorzugt bei Temperaturen $\leq 40^\circ\text{C}$ erfolgt. In der Regel wird die Einarbeitungstemperatur $\geq 0^\circ\text{C}$ betragen.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß besonders günstig, wenn die Einarbeitung der festen Ausgangsmasse 1 in eine wäßrige Ausgangsmasse 2 hinein erfolgt, deren pH-Wert bei 25°C 4 bis 7, bevorzugt 5 bis 6,5 beträgt. Letzteres kann z. B. dadurch erreicht werden, daß man der wäßrigen Ausgangsmasse 2 ein oder mehrere pI-Puffersysteme zusetzt. Als solche eignet sich beispielsweise ein Zusatz von Ammoniak und Essigsäure und/oder Ameisensäure oder ein Zusatz von Ammoniumacetat und/oder Ammoniumformiat. Selbstverständlich kann bezüglich des vorgenannten Verwendungszwecks auch Ammoniumcarbonat mit verwendet werden.

Die Trocknung der bei Einarbeitung der Ausgangsmasse 1 in die wäßrige Ausgangsmasse 2 erhaltenen wäßrigen Mischung erfolgt üblicherweise durch Sprühtrocknung. Dabei werden zweckmäßigerweise Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C eingestellt. Es kann sowohl im Gleichstrom als auch im Gegenstrom sprühtrocknet werden.

Bei Verwendung der im Rahmen der vorgenannten Sprühtrocknung anfallenden Vorläufermassen zur Herstellung von Katalysatoren für die gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure erfolgt die Formgebung zur gewünschten Katalysatorgeometrie vorzugsweise durch Aufbringen auf vorgeformte inerte Katalysatorträger, wobei das Aufbringen vor oder nach der abschließenden Calcination erfolgen kann. In der Regel wird die relevante Vorläufermasse vor der Trägerbeschichtung calciniert. Die Beschichtung der Trägerkörper zur Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie er z. B. aus der DE-A 29 09 671 oder aus der EP-A 293859 bekannt ist. Zweckmäßigerweise kann zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse befeuchtet und nach dem Aufbringen, z. B. mittels heißer Luft, wieder getrocknet werden. Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgetragenen Pulvermasse wird zweckmäßigerweise im Bereich 50 bis $500 \mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich 150 bis $250 \mu\text{m}$ liegend, gewählt.

Als Trägermaterialien können dabei übliche poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silicate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauigkeit, z. B. Kugeln oder Hohlzylinder, bevorzugt werden. Unter diesen sind wiederum Kugeln besonders vorteilhaft. Von besonderem Vorteil ist die Verwendung von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm , bevorzugt 4 bis 5 mm beträgt.

Selbstverständlich kann die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bei der Sprühtrocknung anfallende Vorläufermasse auch zur Herstellung von Vollkatalysatoren verwendet werden. Diesbezüglich wird die Vorläufermasse vor oder nach der Calcination zur gewünschten Katalysatorgeometrie verdichtet (z. B. durch Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen), wobei gegebenenfalls die an sich üblichen Hilfsmittel, wie z. B. Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest-, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden können. Bevorzugte Vollkatalysatorgeometrien sind Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm und einer Wandstärke von 1 bis 3 mm.

Die Calcination der erfindungsgemäß im Rahmen der vorgenannten Sprühtrocknung hergestellten Vorläufermassen zu den eigentlichen katalytisch aktiven Multimetalloxidmassen erfolgt, unabhängig ob vor oder nach erfolgter Formgebung, bei Temperaturen von 250 bis 600°C, bevorzugt bei Temperaturen von 300 bis 450°C. Die Calcination kann unter Inertgas (z. B. N₂), einem Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff (z. B. Luft), reduzierend wirkenden Gasen wie Kohlenwasserstoffen (z. B. Methan), Aldehyden (z. B. Acrolein) oder Ammoniak, aber auch unter einem Gemisch aus O₂ und reduzierend wirkenden Gasen (z. B. allen vorgenannten) erfolgen, wie es beispielsweise in der DE-A 43 35 973 beschrieben wird. Bei einer Calcination unter reduzierenden Bedingungen ist allerdings zu beachten, daß die metallischen Komponenten nicht bis zum Element reduziert werden. Zweckmäßigerweise wird die Calcination deshalb unter einer oxidierenden Atmosphäre durchgeführt. Die Calcinationsdauer erstreckt sich in der Regel über einige Stunden und nimmt in üblicher Weise mit zunehmender Calcinationstemperatur ab.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen I eignen sich insbesondere als Katalysatoren mit erhöhter Selektivität (bei vorgegebenem Umsatz) für die gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure. Normalerweise wird bei dem Verfahren Acrolein eingesetzt, das durch die katalytische Gasphasenoxidation von Propen erzeugt wurde. In der Regel werden die Acrolein enthaltenden Reaktionsgase dieser Propenoxidation ohne Zwischenreinigung eingesetzt. Üblicherweise wird die gasphasenkatalytische Oxidation des Acroleins in Rohrbündelreaktoren als heterogene Festbettoxidation ausgeführt. Als Oxidationsmittel wird in an sich bekannter Weise Sauerstoff, zweckmäßigerweise mit inerten Gasen verdünnt (z. B. in Form von Luft), eingesetzt. Geeignete Verdünnungsgase sind z. B. N₂, CO₂, Kohlenwasserstoff, rückgeführte Reaktionsabgase und/oder Wasserdampf. In der Regel wird bei der Acrolein-Oxidation ein Acrolein : Sauerstoff : Wasserdampf : Inertgas-Volumenverhältnis von 1 : (1 bis 3) : (0 bis 20) : (3 bis 30) vorzugsweise von 1 : (1 bis 3) : (0,5 bis 10) : (7 bis 18) eingestellt. Der Reaktionsdruck beträgt im allgemeinen 1 bis 3 bar und die Gesamtraumbelastung beträgt vorzugsweise 1000 bis 3500 NI/(1-h). Typische Vielrohr-Festbettreaktoren sind z. B. in den Schriften DE-A 28 30 765, DE-A 22 01 528 oder US-A 3 147 084 beschrieben. Die Reaktionstemperatur wird üblicherweise so gewählt, daß der Acrolein-Umsatz bei einfachem Durchgang oberhalb von 90%, vorzugsweise oberhalb von 98%, liegt. Im Normalfall sind diesbezüglich Reaktionstemperaturen von 230 bis 330°C erforderlich.

Neben der gasphasenkatalytischen Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure vermögen die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte aber auch die gasphasenkatalytische Oxidation anderer organischer Verbindungen wie insbesondere andere thacrolein, tert.-Butanol, Methylether des tert.-Butanol, iso-Buten, iso-Butan oder iso-Butyraldehyd) zu olefinisch ungesättigten Aldehyden und/oder Carbonsäuren, sowie den entsprechenden Nitrilen (Ammoxidation, vor allem von Propen zu Acrylnitril und von iso-Buten bzw. tert.-Butanol zu Methacrylnitril) zu katalysieren. Beispielhaft genannt sei die Herstellung von Acrolein, Methacrolein und Methacrylsäure. Sie eignen sich aber auch zur oxidativen Dehydrierung olefinischer Verbindungen.

Im übrigen sind in dieser Schrift Umsatz, Selektivität und Verweilzeit, falls nichts anderes erwähnt wird, wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} \text{Umsatz } U \text{ an Acrolein (\%)} &= \frac{\text{Molzahl umgesetztes Acrolein}}{\text{Molzahl eingesetztes Acrolein}} \times 100 \\ \text{Selektivität } S \text{ der Acrylsäurebildung} &= \frac{\text{Molzahl umgesetzt zu Acrylsäure}}{\text{Molzahl umgesetztes Acrolein}} \times 100 \\ \text{Verweilzeit (sec)} &= \frac{\text{mit Katalysator gefülltes Leervolumen des Reaktors (l)}}{\text{durchgesetzte Synthesegasmenge (NI/h)}} \times 3600 \end{aligned}$$

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1

In 5430 g Wasser wurden unter Rühren bei 50°C 732,7 g Ammoniumheptamolybdatettrahydrat (82,5 Gew.-% MoO₃) und 146,5 g Ammoniummetavanadat (75,2 Gew.-% V₂O₅) innerhalb von wenigen Minuten gelöst. Anschließend wurden 126,3 g Ammoniumparawolframatheptahydrat (89,0 Gew.-% WO₃) zugegeben und die Suspension 3 Tage lang bei

50°C weitergerührt. Eine vollständige Lösung konnte auch nach den 3 Tagen nicht erreicht werden.

Beispiel 1

In 5430 g Wasser wurden nacheinander unter Rühren bei 95°C 732,7 g Ammoniumheptamolybdatettrahydrat (82,5 Gew.-% MoO₃), 146,5 g Ammoniummetavanadat (75,2 Gew.-% V₂O₅) und 126,3 g Ammoniumparawolframatheptahydrat (89,0 Gew.-% WO₃) gelöst. Eine vollständige Lösung konnte bereits nach 1 h erreicht werden. Die erhaltene klare, orangefarbene Lösung wurde 24 h lang bei 95°C weitergerührt und blieb dabei unverändert. Anschließend wurde die erhaltene klare, orangefarbene Lösung auf 25°C abgekühlt. Die orangefarbene Lösung blieb während 24 h bei 25°C niederschlagsfrei und klar.

Beispiel 2

In 5430 g Wasser wurden nacheinander unter Rühren bei 95°C 126,3 g Ammoniumparawolframatheptahydrat (89,0 Gew.-% WO₃), 146,5 g Ammoniummetavanadat (75,2 Gew.-% V₂O₅) und 732,7 g Ammoniumheptamolybdatettrahydrat (82,5 Gew.-% MoO₃) gelöst. Eine vollständige Lösung konnte bereits nach 0,5 h erreicht werden. Anschließend wurde die Temperatur der Lösung auf 40°C verringert. Die Lösung blieb klar und niederschlagsfrei.

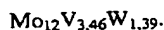
Beispiel 3

Ausgangsmasse 1

219,8 g Ammoniumheptamolybdatettrahydrat (82,5 Gew.-% MoO₃) und 328,25 g Ammoniumparawolframatheptahydrat (89,0 Gew.-% WO₃) wurden bei 95°C in 5 l Wasser unter Rühren gelöst (Lösung A). 482,34 g Kupferacetatthydrat (41,6 Gew.-% CuO) wurden mit 3 l Wasser und 445,0 g einer 25 gew.-%igen wäßrigen Ammoniaklösung versetzt und 15 min bei 25°C gerührt, wobei eine tiefblaue Lösung erhalten wurde (Lösung B). Anschließend wurde die Lösung B in die 95°C aufweisende Lösung A eingerührt, wobei die Temperatur der Lösung A nicht unter 80°C sank. Die resultierende Suspension C wurde 1 h lang bei 80°C nachgerührt und wies einen pH-Wert (Glaselektrode) von 8,5 auf. Die Suspension C wurde bei einer Eingangstemperatur von 310°C und einer Austrittstemperatur von 110°C sprühgetrocknet. Das anfallende hellgrüne Sprühpulver wurde mit Wasser verknetet (200 g Wasser auf 1 kg Sprühpulver) und auf einer Strangpresse mit 50 bar zu 6 mm dicken Strängen (ca. 1 cm lang) verformt. Diese Stränge wurden 16 h lang bei 110°C in Luft getrocknet. Anschließend erfolgte die Calcination der Stränge in Luft. Dabei wurde das Calciniertgut in einen 300°C heißen Ofen gegeben, für 30 min bei dieser Temperatur belassen, innerhalb von 1 h auf 750°C aufgeheizt und für 1 h bei dieser Temperatur von 750°C belassen. Das resultierende Produkt wies eine rotbraune Farbe und nach Mahlen in einer Zentrifugalmühle der Fa. Retsch, DE, eine spezifische Oberfläche nach DIN 66 131 von 0,8 m²/g sowie die Zusammensetzung Cu₁₂Mo₆W₆O₄₈ auf. Unter Anwendung von Cu-K α -Strahlung (Siemens-Diffraktometer D-5000, 40 kV, 30 mA, mit automatischer Divergenz-Streustrahl- und Zählrohrblende sowie Peltier-Detektor) zeigte das erhaltene kristalline Pulver der Zusammensetzung Cu₁₂Mo₆W₆O₄₈ ein Pulver-Röntgendiffraktogramm, das eine Superposition des Wolframit-Fingerabdrucks mit dem HT-Kupfermolybdat-Fingerabdruck zeigte, d. h., es besaß einen zweiphasigen Aufbau. Gemäß den Linienintensitäten lagen die beiden Strukturtypen etwa im Häufigkeitsverhältnis 90 (Wolframit-Struktur) : 10 (HT-Kupfermolybdat-Struktur) vor.

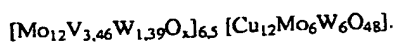
Ausgangsmasse 2

In 5430 g Wasser wurden bei 95°C nacheinander 732,7 g Ammoniumheptamolybdatettrahydrat (82,5 Gew.-% MoO₃), 146,5 g Ammoniummetavanadat (75,2 Gew.-% V₂O₅) und 126,3 g Ammoniumparawolframatheptahydrat (89,0 Gew.-% WO₃) gelöst. Der wäßrigen Lösung (Ausgangsmasse 2) lag somit nachfolgende Elementstöchiometrie zugrunde:



Aktivmasse

Anschließend wurde die erhaltene klare, orangefarbene Lösung (Ausgangsmasse 2) auf 25°C abgekühlt. Von der Ausgangsmasse 1 wurden 172,7 g in die auf 25°C abgekühlte Ausgangsmasse 2 eingerührt, so daß das molare Verhältnis der vorgenannten stöchiometrischen Einheiten 1 (Ausgangsmasse 1) zu 6,5 (Ausgangsmasse 2) betrug. Anschließend wurden in die wäßrige Suspension noch 150,0 g Ammoniumacetat eingerührt, die resultierende Suspension bei 25°C 1 h lang nachgerührt und anschließend das wäßrige Gemisch sprühgetrocknet. Danach wurde das Sprühpulver mit einem Gemisch aus 70 Gew.-% Wasser und 30 Gew.-% Essigsäure (0,35 kg Flüssigkeit auf 1 kg Sprühpulver) verknetet. Das erhaltene Knetgut wurde 16 h lang bei 110°C in Luft getrocknet. Das zerkleinerte Knetgut wurde in einem mit einem Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch beschickten Drehrohr calciniert. In die zylinderförmige Calciniertkammer (Länge: 51 cm, Innendurchmesser: 12,5 cm) des Drehrohrs wurden 700 g Calciniertgut eingebracht. Während des gesamten Calciniervorgangs wurde ein auf die Calcinationstemperatur vorerwärmtes Gemisch aus 10 Nl/h Luft und 200 Nl/h Stickstoff durch die Calciniertkammer des Drehrohrs geführt. Im Rahmen der Calciniertung wurde die Knetmasse zunächst in 20 min auf 210°C aufgeheizt, anschließend innerhalb von 5 h auf 400°C aufgeheizt und anschließend 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Das resultierende katalytisch aktive Material wies folgende Bruttostöchiometrie auf:



Das Röntgendiffraktogramm der erhaltenen Aktivmasse enthielt nach wie vor die Superposition vom Wolframit-Strukturtyp und HT-Kupfermolybdat-Strukturtyp. Nach dem Mahlen der calcinierten Aktivmasse wurden mit dieser in einer Drehtrommel unporöse und oberflächenraue Steatit-Kugeln eines Durchmessers von 4 bis 5 mm in einer Menge von 50 g Aktivpulver je 200 g Steatitkugeln bei gleichzeitigem Zusatz von 18 g Wasser beschichtet. Anschließend wurde der erhaltene Schalenkatalysator mit 110°C heißer Luft getrocknet.

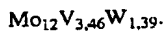
Beispiel 4

Ausgangsmasse 1

Als Ausgangsmasse 1 wurde die Ausgangsmasse 1 aus Beispiel 3 verwendet.

Ausgangsmasse 2

In 5430 g Wasser wurden bei 95°C nacheinander 732,7 g Ammoniumheptamolybdattetrahydrat (82,5 Gew.-% MoO_3), 146,5 g Ammoniummetavanadat (75,2 Gew.-% V_2O_5) und 126,3 g Ammoniumparawolframatheptahydrat (89,0 Gew.-% WO_3) gelöst. Der wäßrigen Lösung (Ausgangsmasse 2) lag somit nachfolgende Elementstöchiometrie zugrunde:



Aktivmasse

Anschließend wurde die erhaltene klare, orangefarbene Lösung (Ausgangsmasse 2) auf 25°C abgekühlt und in diese nacheinander 116,9 g Essigsäure und 132,3 g Ammoniaklösung (25 Gew.-% Ammoniak in Wasser) gegeben. Von der Ausgangsmasse 1 wurden 172,7 g in die auf 25°C abgekühlte und gepufferte Ausgangsmasse 2 eingerührt, so daß das molare Verhältnis der vorgenannten stöchiometrischen Einheiten 1 (Ausgangsmasse 1) zu 6,5 (Ausgangsmasse 2) betrug. Die erhaltene Suspension wurde für 1 h bei 25°C nachgerührt. Anschließend wurde das erhaltene wäßrige Gemisch sprühtrocknet und wie in Beispiel 3 weiterverarbeitet.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 3 vorgegangen. Abweichend davon wurde jedoch die Ausgangsmasse 1 bei 95°C in die wäßrige Ausgangsmasse 2 eingerührt und die dabei resultierende Suspension nach der Ammoniumacetat-Zugabe noch 1 h bei 95°C nachgerührt.

Beispiel 5

Die in den Beispielen 3, 4 sowie im Vergleichsbeispiel 2 hergestellten Multimetalloxidkatalysatoren wurden in einen Rohrreaktor gefüllt (V2A-Stahl, 25 mm Innendurchmesser, 2000 g Katalysatorschüttung, Salzbadtemperierung) und bei Reaktionstemperaturen im Bereich von 250 bis 270°C unter Anwendung einer Verweilzeit von 2,0 sec mit einem gasförmigen Gemisch der Zusammensetzung

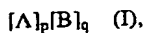
5 Vol.-% Acrolein,
7 Vol.-% Sauerstoff,
10 Vol.-% Wasserdampf und

78 Vol.-% Stickstoff beschickt. Die Salzbadtemperatur wurde in allen Fällen so eingestellt, daß, nach beendeter Formierung, bei einfachem Durchgang ein einheitlicher Acrolein-Umsatz U von 99% resultierte. Das aus dem Reaktor strömende Produktgasgemisch wurde gaschromatographisch analysiert. Die Ergebnisse für die Selektivität der Acrylsäure-Bildung in Anwendung der verschiedenen Katalysatoren zeigt die nachfolgende Tabelle.

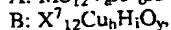
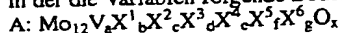
Katalysator: S%
Beispiel 3: 96,3
Beispiel 4: 96,4
Vergleichsbeispiel 2: 96,0.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Multimetalloxidmassen der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:



X^1 : W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,

X^2 : Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,

X^3 : Sb und/oder Bi,

X^4 : Li, Na, K, Rb, Cs und/oder H,

X^5 : Mg, Ca, Sr und/oder Ba,

X^6 : Si, Al, Ti und/oder Zr,
 X^7 : Mo, W, V, Nb und/oder Ta.

a: 1 bis 8,
 b: 0,2 bis 5,
 c: 0 bis 23,
 d: 0 bis 50,
 e: 0 bis 2,
 f: 0 bis 5,
 g: 0 bis 50,
 h: 4 bis 30,
 i: 0 bis 20,

x, y: Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt werden und

p, q: von Null verschiedene Zahlen, deren Verhältnis p/q 160 : 1 bis 1 : 1 beträgt,
 bei dem man eine Multimetalloxidmasse B

$X^7_{12}Cu_hI_iO_y$ (B),

in feinteiliger Form getrennt vorbildet (Ausgangsmasse 1) und anschließend die vorgebildete feste Ausgangsmasse 1 in eine wäßrige Lösung von Quellen der Elemente Mo, V, X^1 , X^2 , X^3 , X^4 , X^5 , X^6 , die die vorgenannten Elemente in der Stöchiometrie A

$Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_g$ (A),

enthält (Ausgangsmasse 2), im gewünschten Mengenverhältnis p:q einarbeitet, die dabei resultierende wäßrige Mischung trocknet und die dabei resultierende Vorläufermasse vor oder nach ihrer Formung zur gewünschten Katalysatorgeometrie bei Temperaturen von 250 bis 600°C calciniert, dadurch gekennzeichnet, daß die Einarbeitung der vorgebildeten festen Ausgangsmasse 1 in die wäßrige Ausgangsmasse 2 bei einer Temperatur $\leq 70^\circ\text{C}$ erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einarbeitung der vorgebildeten festen Ausgangsmasse 1 in die wäßrige Ausgangsmasse 2 bei einer Temperatur $\leq 60^\circ\text{C}$ erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einarbeitung der vorgebildeten festen Ausgangsmasse 1 in die wäßrige Ausgangsmasse 2 bei einer Temperatur $\leq 40^\circ\text{C}$ erfolgt.

4. Multimetalloxidmassen, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.

5. Wäßrige Lösung, die die Elemente Mo, V, X^1 , X^2 , X^3 , X^4 , X^5 , X^6 in der Stöchiometrie $Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_g$ gelöst enthält, wobei die Variablen die Bedeutung gemäß Anspruch 1 aufweisen, dadurch erhältlich, daß man Quellen der vorgenannten Elemente bei einer Temperatur $T_L \geq 60^\circ\text{C}$ in Wasser löst und die wäßrige Lösung anschließend auf eine Temperatur $T_E < T_L$ abkühlt.

6. Wäßrige Lösung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß $T_L > 70^\circ\text{C}$ und $T_E \leq 70^\circ\text{C}$ beträgt.

7. Wäßrige Lösung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß $T_L > 80^\circ\text{C}$ und $T_E \leq 80^\circ\text{C}$ beträgt.

8. Wäßrige Lösung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Gehalt an Mo, bezogen auf die wäßrige Lösung, 10 bis 35 Gew.-% beträgt.

9. Feststoff, dadurch erhältlich, daß man eine wäßrige Lösung gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8 trocknet.

10. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator eine Multimetalloxidmasse gemäß Anspruch 4 verwendet wird.

- Leerseite -